

15. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 1 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 4 8 5 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 4 8 5 8]

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

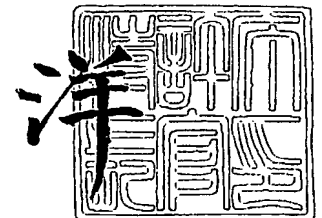
出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 4 5 7 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 03-MS-54
【提出日】 平成15年 7月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01B 13/00563
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 【氏名】 伴野 信哉
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 【氏名】 竹内 孝夫
【特許出願人】
 【識別番号】 301023238
 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
 【代表者】 岸 輝雄
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

15 at %～40 at %のGeを含むAl合金芯が、Nbマトリクス中に芯径 $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ で複数配置された複合多芯線材に、 1300°C ～ 1600°C の温度範囲に5時間以上保持する熱処理を行い、次いで 650°C ～ 900°C の温度範囲で追加熱処理することを特徴とするGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材は、上部臨界磁場が、実用化されている Nb₃Sn 線材よりもはるかに高いため、21 T 以上で使用可能な強磁場用線材として期待されている。

【0003】

Nb₃Al 基超伝導線材の作製については、Nb と Al 若しくは Al 合金とを直接拡散させる方法が一般的であり、単純に高温で熱処理しても高い臨界磁場が得られる。だが、そのような高温での熱処理により結晶粒が粗大化し、実用上必要とされる臨界電流密度は得られない。また、実用的な強磁場マグネットには、クエンチ保護等の観点から高い輸送電流が要求されるため、実用的な線材としては、高い臨界電流だけでなく、高い輸送電流が必要不可欠となる。

【0004】

そこで、Ge を添加した Nb₃Al 基超伝導線材の特性を改善するために、以下の二通りの考えがこれまでにあった。

【0005】

一つは、結晶粒の粗大化を抑制するために低温熱処理とし、そうしながらも、超伝導相である Al₅ 相の化学量論性を改善することができるよう、Nb と Al 合金の拡散対、すなわち Al 合金芯のサイズをできる限り小さく、たとえば 1 μm 以下にして、中間化合物である σ 相を不安定化させる方法である（たとえば、特許文献 1 参照）。

【0006】

もう一つは、化学量論組成の Al₅ 相が安定となる高温にごく短時間保持し、必要に応じて急冷することにより結晶粒の粗大化を抑制する方法である（たとえば、特許文献 2 参照）。この方法においても、Nb と Al の拡散対のサイズは小さくすることが望ましいとされている。ごく短時間のうちに Nb と Al を反応させるためというのがその理由である。

【0007】

このように、従来では、Nb と Al の拡散対のサイズはできる限り小さくする必要がありと考えられていた。

【特許文献 1】特開平 5-54739 号公報

【特許文献 2】特開 2001-52546 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、Nb-Al-Ge 複合材の加工性は著しく低く、前駆体線材中に微細な Nb と Al 合金の拡散対を作り込むのは非常に難しい。特性を十分に改善させるのに必要な量の Ge を含む Al の溶解材は、典型的な共晶組織を示し、わずかな加工でも亀裂が入るほど加工が難しいのである。

【0009】

したがって、従来の Nb と Al 合金の拡散対を微細化するという考えでは、実用的な線材を作製するのは困難な状況にある。

【0010】

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、21 T 以上の磁界領域において、臨界電流密度、輸送電流がともに高く、実用的な強磁場用の Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材を実現することのできる Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、15at%～40at%のGeを含むAl合金芯が、Nbマトリクス中に芯径 $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ で複数配置された複合多芯線材に、1300℃～1600℃の温度範囲に5時間以上保持する熱処理を行い、次いで650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理することを特徴とするGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法によって、21T以上の高磁界領域において、高い臨界電流密度に加え、高い輸送電流が得られる強磁場用のGe添加Nb₃Al基超伝導線材が実現される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法は、Al合金芯の芯径、すなわち拡散対のサイズを大きくし、比較的高い温度で長時間熱処理するという従来とは逆の発想に基づいている。

【0014】

これまで、1300℃以上の温度で、かつ保持時間5時間以上の熱処理を行えば、結晶粒が粗大化し、高い臨界電流密度を得ることは難しいと考えられていた。ところが、15at%～40at%のGeを含むAl合金芯のNbマトリクスにおける芯径を $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ に増加させ、1300℃～1600℃の温度範囲に5時間以上保持する熱処理を行うことにより、21T以上の高磁界領域において臨界電流密度が著しく向上するピーク効果が安定して得られ、高磁界領域で特化したGe添加Nb₃Al基超伝導線材が得られることが判明した。そして、1300℃～1600℃の温度範囲に5時間以上保持した後、650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理を行うことにより、超伝導相であるAl₅相の配列が秩序を持ち、臨界電流密度の大きさが、4.2K、21Tで300A/mm²、22Tで265A/mm²となるのである。この値は、現在実用化されているNb₃Sn超伝導線材の値よりもはるかに大きい。

【0015】

また、この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法では、速い冷却速度は必ずしも必要でなく、このため、線材断面積を比較的容易に増加することができ、これにより、高い輸送電流が得られる。その上、急冷を必要としないことから、熱処理前に前駆体線材をコイル形状に巻いた後熱処理する、実用的なコイルの製造方法であるwind & react法の適用が可能ともなる。

【0016】

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法では、Al合金中のGe濃度は15at%～40at%としている。Geの濃度がこの範囲内にあれば、Nb₃Al基超伝導線材の高磁場特性及び臨界温度が改善され、また、伸線加工する上で重要なAl合金芯とNbとの硬さのバランスをとることができる。

【0017】

Al合金芯の芯径は $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。芯径が $2\mu\text{m}$ 未満では臨界電流密度が減少し、 $20\mu\text{m}$ を超えると、熱処理により正方晶化合物の体積が増大し、臨界電流密度が減少するためである。

【0018】

熱処理温度は1300℃～1600℃の範囲である。1300℃未満であると、超伝導相であるAl₅相の化学量論性が著しく低下し、1600℃を超えると、長時間の熱処理により結晶粒が粗大化し、低磁界側の臨界電流密度が著しく低下することになる。

【0019】

熱処理時間は5時間以上である。これは、Al₅相の均質化を図るためである。

【0020】

以下実施例を示し、この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法についてさらに詳しく説明する。

【実施例1】

【0021】

外径20mm、内径18mmのNbパイプの中にAl粉末とGe粉末を原子比で3:1の割合で充填し、溝ロール及びカセットローラーダイスを使用して外径約4.2mmの複合材を作製した。この複合材7本を7芯のNbロッド内に挿入し、外径約0.87mmにまで伸線した。この時点でのNbマトリクス、Al-Ge合金芯のビッカース硬度は、それぞれ、110kgf/mm²、105kgf/mm²であり、硬さにバランスがとれていた。そして、複合線材241本を外径20mm、内径16mmのNbパイプに挿入して伸線し、最終的に外径0.87mmφ、Al-Ge合金芯数が7×241本、Al-Ge合金芯の芯径が約8μmであるNb/Al-Ge拡散対を有する長尺の複合多芯線材を作製した。その断面の写真を示したのが図1である。この複合多芯線材を圧延加工し、Al-Ge合金芯の芯径が約1μm~8μmの範囲に収まる複数本のテープを作製した。

【0022】

このテープに対し、1400℃で1時間~10時間の熱処理を行った。テープの横断面には、図2に示したような微細組織が形成された。横幅は0.24mmである。EDX測定及びX線回折測定から、図2図中の白い部分がAl₁₅超伝導相であり、黒い部分が正方晶化合物相であることが確認された。

【0023】

Al-Ge合金芯の芯径が約8μmであるテープを1400℃で7時間熱処理した直後の臨界温度T_cは17.7Kであり、超伝導相が形成されていることが確認された。このテープをその後800℃で10時間追加熱処理すると、T_cは18.1Kに上がった。Al₁₅相の結晶の規則性が改善されたためと考えられる。

【0024】

図3は、追加熱処理後のテープのT_cのAl-Ge合金芯の芯径依存性を示したグラフである。図3から確認されるように、T_cを高めるためには、Al-Ge合金芯の芯径を2μm以上とする必要がある。また、図3からは、熱処理時間が5時間以上とする必要があることも確認される。図4は、臨界電流密度J_cの芯径依存性を示したグラフである。図4から確認されるように、T_cだけでなく、優れたJ_cを得るためには、Al-Ge合金芯の芯径を2μm以上とすること、また、熱処理時間を5時間以上とすることが必要である。

【0025】

図5は、1400℃で7時間熱処理し、次いで800℃で10時間追加熱処理した、Al-Ge合金芯の芯径が8μmであるテープのJ_cの磁界依存性を示したグラフである。J_cが高磁界側で大きくなるピーク効果が現れている。J_cは、4.2K、21Tにおいて300A/mm²、22Tにおいて265A/mm²という値が得られた。熱処理温度を1200℃にした場合には、17Tでも30A/mm²程度の値しか得られず、さらに高磁界とすると特性はより低下した。

【実施例2】

【0026】

実施例1と同様にして、外径約2mm、Al-Ge合金芯数が7×241×15本、Al-Ge合金芯の芯径が約4μmの複合多芯線材を作製した。この複合多芯線材に対し、1400℃で7時間の熱処理を行い、次いで800℃で10時間の追加熱処理を行った。その結果、21Tにおける臨界電流が300Aを超えた。

【0027】

以上の実施例1及び実施例2から、高い臨界電流密度だけでなく、高い臨界電流を示すGe添加Nb₃Al基超伝導線材が作製可能であることが確認された。

【0028】

もちろん、この出願の発明は、以上の実施例によって限定されるものではない。細部に

については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0029】

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法により製造されるGe添加Nb₃Al基超伝導線材は、21T以上の高磁界領域における臨界電流密度、輸送電流がともに高いため、従来では到達し得なかった高磁場を発生するマグネットが実現可能となる。NMRマグネットの強磁場化や物性用の汎用高磁場マグネットの強磁場化・コンパクト化が図られる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】 実施例1で作製した複合多芯線材の断面の写真である。

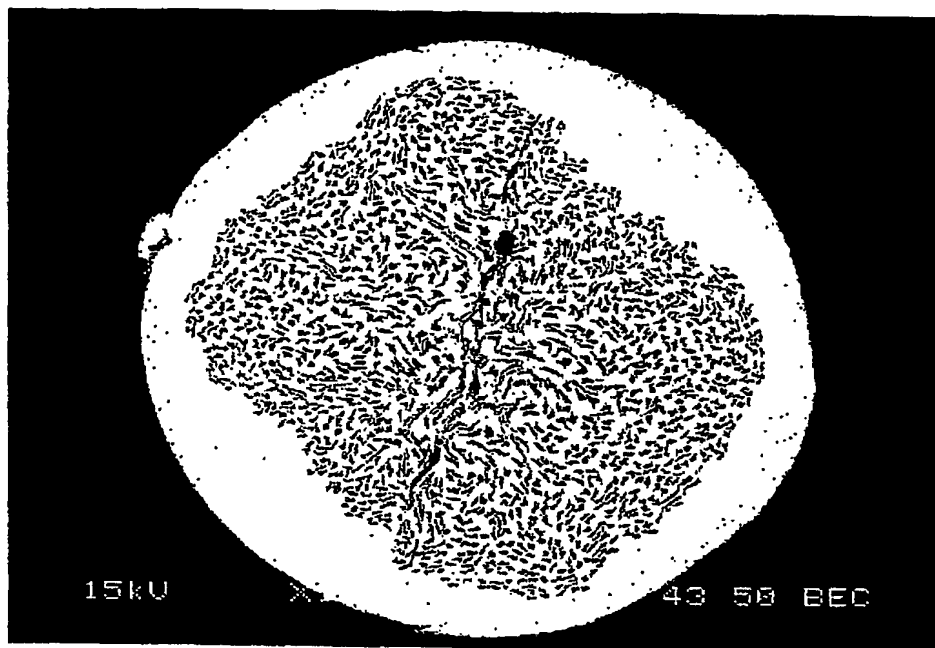
【図2】 実施例1で作製したテープの熱処理後の横断面を示した写真である。

【図3】 実施例1における臨界温度T_cのAl-Ge合金芯径依存性を示したグラフである。

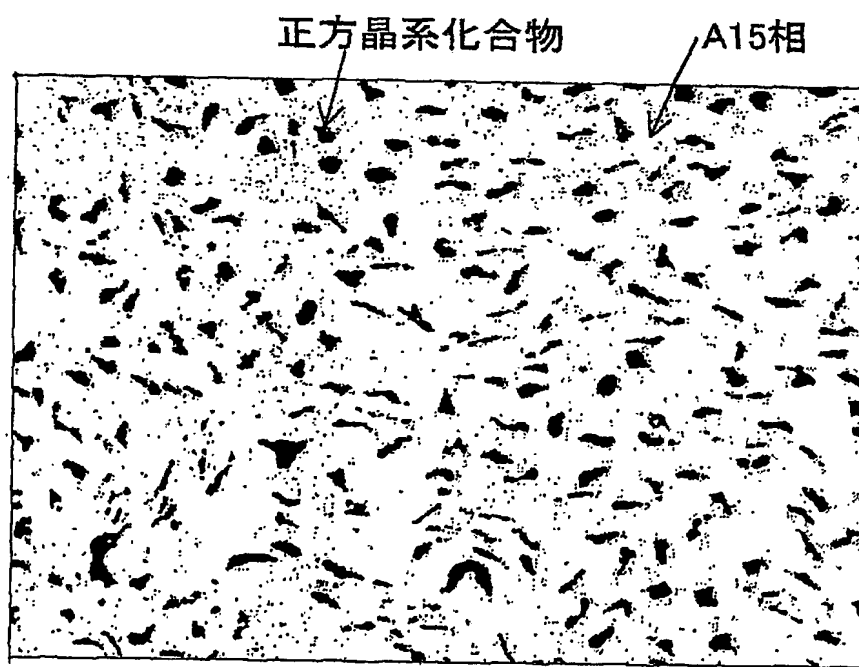
【図4】 実施例1における臨界電流密度J_cのAl-Ge合金芯径依存性を示したグラフである。

【図5】 実施例1における臨界電流密度J_cの磁界依存性を示したグラフである。

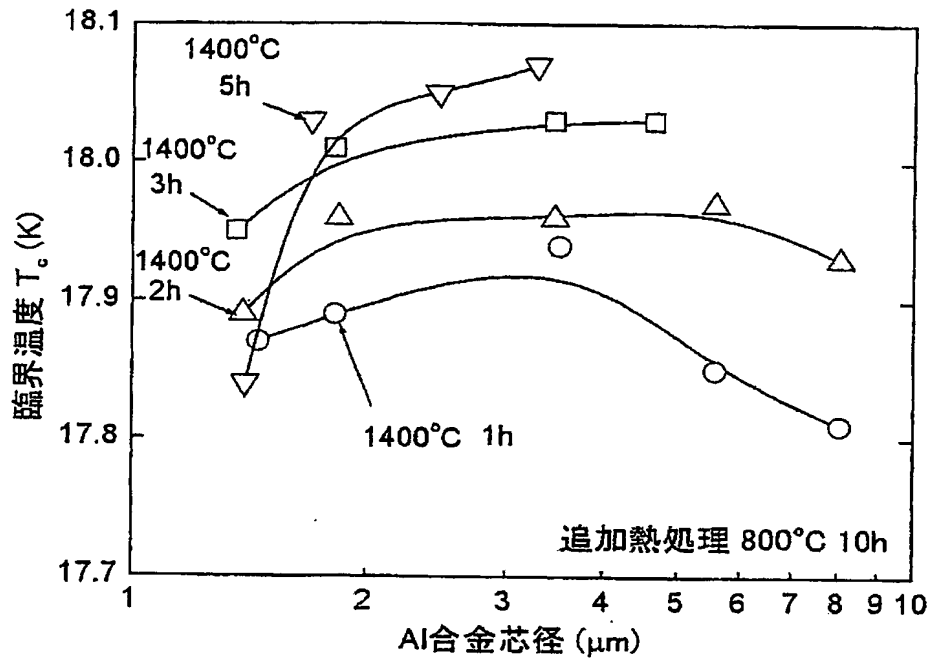
【書類名】 図面
【図 1】



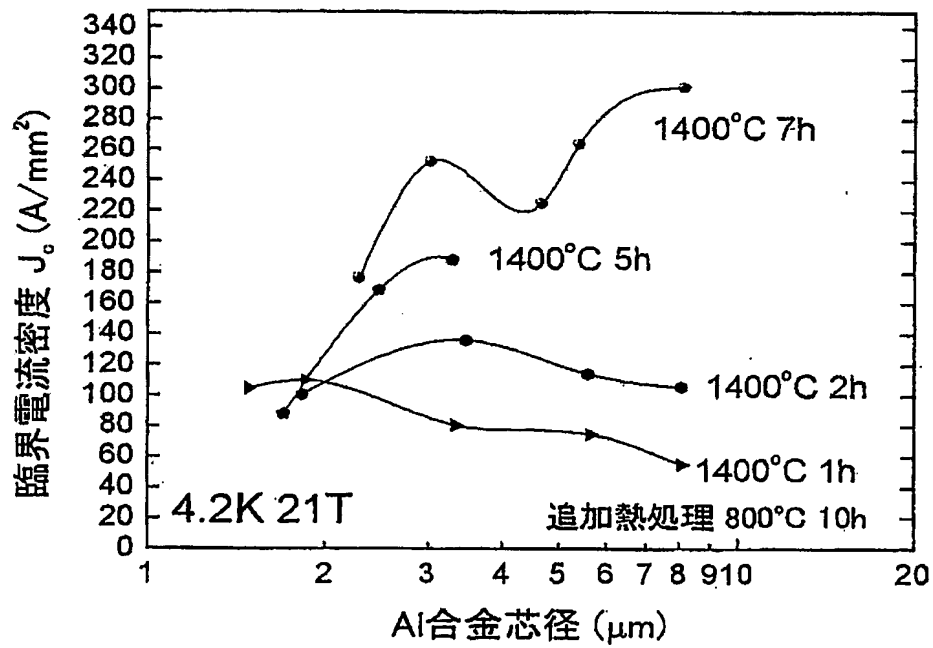
【図 2】



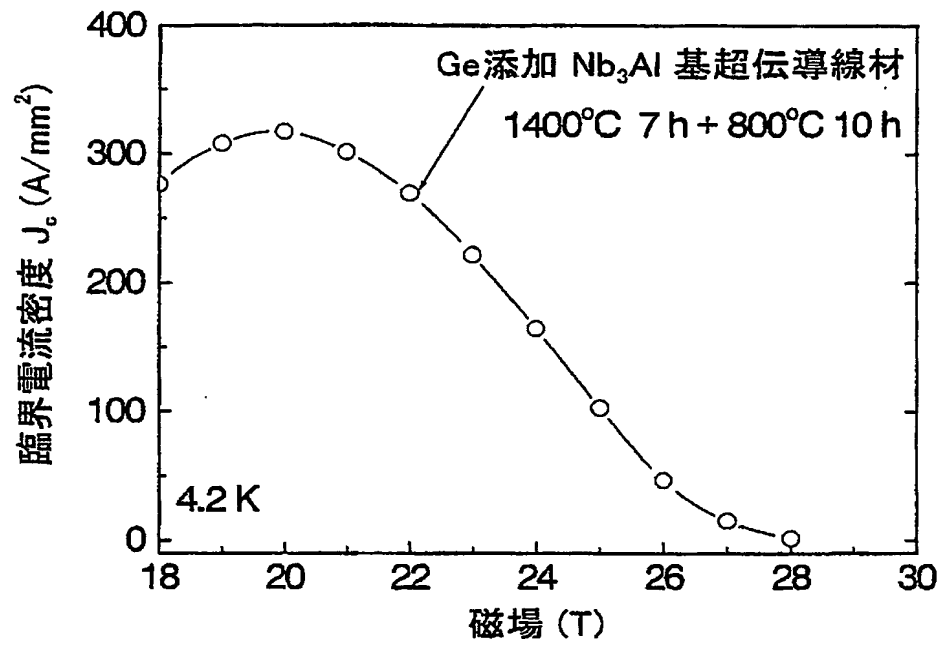
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 2 1 T 以上の磁界領域において、臨界電流密度、輸送電流がともに高く、実用的な強磁場用の G e 添加 N b ₃ A l 基超伝導線材を実現する。

【解決手段】 1 5 a t % ~ 4 0 a t % の G e を含む A l 合金芯が、N b マトリクス中に芯径 2 μ m ~ 2 0 μ m で複数配置された複合多芯線材に、1300℃ ~ 1600℃ の温度範囲に 5 時間以上保持する熱処理を行い、次いで 650℃ ~ 900℃ の温度範囲で追加熱処理する。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 8 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 1 0 2 3 2 3 8]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名 独立行政法人物質・材料研究機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.